

L1 ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2006 ACS on STN

AN 1936:24731 CAPLUS

DN 30:24731

OREF 30:3252g-h

TI Dyes and intermediates

PA Compagnie nationale de matieres colorantes & manufactures de produits  
chimiques du Nord reunies etablislements Kuhlmann

DT Patent

LA Unavailable

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
	-----	----	-----	-----	-----
<u>PI</u>	<u>FR 789805</u>		19351107	FR	
AB	Compds. contg. COOH groups are prepd. by condensing chloranil with amino acids of the aromatic series or their substitution products and cyclizing the products obtained by appropriate condensation agents .such as AlC3. The chlorides of the acids formed may be condensed with anthraquinone amines and their derivs. to vat dyes. Examples are given of products obtained from chloranil and m- and p-aminobenzoic acid, 3-amino-4-methoxybenzoic acid, 3-amino-4-hydroxybenzoic acid, anthranilic acid and p-aminosalicylic acid.				

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 2.

N° 789.805

Procédé pour la préparation d'acides carboxylés, produits en résultant et leurs applications.

Société dite : COMPAGNIE NATIONALE DE MATIÈRES COLORANTES & MANUFACTURES DE PRODUITS CHIMIQUES DU NORD RÉUNIES (Établissements KUHLMANN) résidant en France (Seine).

Demandé le 10 août 1934, à 15<sup>h</sup> 41<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 26 août 1935. — Publié le 7 novembre 1935.

[Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'art. 11 § 7 de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.]

On sait que les produits de condensation entre les amines aromatiques et le chloranile se laissent cycliser par l'action d'agents de condensation tels que le chlorure d'aluminium ou le chlorure ferrique au sein de solvants appropriés. Les produits obtenus appartiennent vraisemblablement à la série des dioxazines.

Or, on a trouvé, conformément à la présente invention, que l'on peut obtenir des produits de constitution analogue et ayant le caractère d'acides carboxylés lorsqu'on remplace dans le procédé sus-mentionné les amines aromatiques par des acides aminés de la série aromatique ou par leurs produits de substitution appropriés.

On obtient ainsi des produits nouveaux qui sont facilement solubles dans les alcalis et qui donnent, dans l'acide sulfurique concentré, des réactions colorées très voisines de celles des produits non carboxylés correspondants.

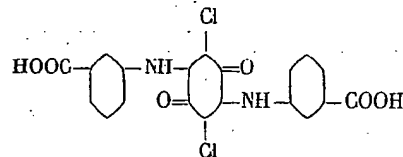
Ces produits nouveaux peuvent servir comme matières colorantes ou comme produits intermédiaires, par exemple pour la préparation de colorants à cuve de la série anthraquinonique en condensant les chlorures

d'acides correspondants avec des amines anthraquinoniques et leurs dérivés.

On a indiqué ci-après, à titre non limitatif quelques exemples de réalisation de l'objet de l'invention.

*Exemple 1.* — On chauffe à reflux, pendant deux heures environ, une solution de 11 parties d'acide m.amino.benzoïque, 10 parties de chloranile dans 800 parties en volume d'alcool. Il précipite des cristaux bruns, presque insolubles dans l'alcool, qui sont recueillis par filtration à chaud et lavage à l'alcool.

Le produit obtenu a vraisemblablement la constitution suivante :



Il est soluble en brun orangé dans les alcalis et peu soluble dans les solvants organiques. Sa solution sulfurique est orangée.

*Exemple 2.* — 10 parties du produit de condensation de l'exemple 1 sont chauffées progressivement avec 20 parties de chlorure

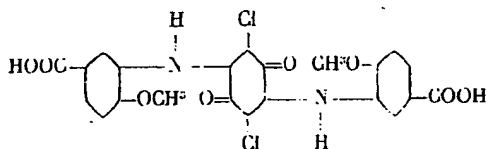
Prix du fascicule : 5 francs.

ferrique anhydre dans 200 parties de nitrobenzène jusqu'à ébullition.

La solution brune au début vire au bleu pur et l'opération est interrompue lorsque  
5 les prises d'essai isolées par précipitation à l'alcool donnent une coloration sulfurique franchement bleue. Après refroidissement du mélange de réaction on dilue par l'alcool et on isole le produit de cyclisation par fil-  
10 tration.

Il se présente sous forme d'une poudre brune très peu soluble dans les solvants organiques, soluble dans le bicarbonate de soude aqueux en donnant une coloration  
15 brune. Sa solution dans  $H^2SO^4$  concentré est bleue.

*Exemple 3.* — Lorsque, dans l'exemple 1, on remplace l'acide m-aminobenzoïque par 14 parties d'acide 3-amino-4-méthoxybenzoïque, on obtient un produit analogue dont la constitution est probablement la suivante:



Il se présente, sous forme de cristaux bruns, solubles dans les alcalis en brun foncé.  
25 dans l'acide sulfurique en violet gris.

*Exemple 4.* — On introduit 10 parties du produit de l'exemple 3 dans une solution de 20 parties de chlorure d'aluminium anhydre dans 100 parties de pyridine. On chauffe  
30 ainsi à  $110^\circ C$ . pendant environ 8 heures. On suit la réaction par des prises d'essai décomposées par HCl dilué, filtrées puis dissoutes dans  $H^2SO^4$  concentré. La réaction du produit final doit être bleue.

On isole le produit de cyclisation par un traitement à l'acide chlorhydrique. Le produit brun obtenu, presque insoluble dans les solvants organiques, se dissout facilement dans les alcalis en brun orangé et reprécipite  
40 par les acides.

*Exemple 5.* — Lorsqu'on remplace dans l'exemple 2 le produit de condensation de l'exemple 1 par la même quantité du produit de condensation de l'exemple 3, on obtient un produit analogue.

*Exemple 6.* — 10 parties de la diarylaminobenzoquinone obtenu suivant l'exem-

ple 3 sont introduites dans 150 parties de nitrobenzène et on y ajoute 12 parties de chlorure de benzoyle. On chauffe jusqu'à 50 l'ébullition sous agitation. On maintient ainsi jusqu'à ce qu'une prise de liquide refroidie, filtrée, lavée, donne dans l'acide sulfurique une coloration bleu pur, ne changeant plus. 60 à 70 minutes d'ébullition sont  
55 nécessaires. La solution violet bleu au début est alors verdâtre.

On laisse alors refroidir la masse, puis on filtre, on lave au nitrobenzène, à l'alcool et on sèche.  
60

Le produit brun obtenu a des caractéristiques semblables à celles du produit de l'exemple 4. Il se dissout dans l'acide sulfurique en bleu pur et est très peu soluble dans les solvants organiques.  
65

*Exemple 7.* — Lorsqu'on remplace, dans l'exemple 1, l'acide m-amino benzoïque par la quantité équimoléculaire d'acide 3-amino-4-hydroxy benzoïque, on obtient un composé  
70 de constituant analogue sous forme de cristaux brun rouge solubles dans l'acide sulfurique en bleu gris.

*Exemple 8.* — 10 parties du produit de l'exemple 7 sont traitées suivant l'exemple 4. On obtient un composé brun soluble dans  
75 l'acide sulfurique en bleu pur.

*Exemple 9.* — On chauffe 12,5 parties d'acide anthranilique avec 10 parties de chloranile et 12,5 parties d'acétate de sodium anhydre dans 800 cm<sup>3</sup> d'alcool. Il précipite  
80 une substance brune dont la solution sulfurique est rouge.

*Exemple 10.* — 10 parties du produit de condensation de l'exemple 9 sont chauffées lentement avec 20 parties de chlorure fer-  
85 rique anhydre dans 100 parties de nitrobenzène. La solution, brune au début, devient verte ensuite. On chauffe jusqu'à l'ébullition, que l'on maintient quelque temps, et l'on s'arrête lorsqu'on a obtenu une solution  
90 vert bleuté.

On traite ultérieurement comme dans l'exemple 2. On obtient un produit brun foncé qui se dissout dans l'acide sulfurique avec une coloration bleue.  
95

*Exemple 11.* — En remplaçant dans l'exemple 1 l'acide m-amino benzoïque par la même quantité d'acide p-amino benzoïque, on obtient un produit de condensation ana-

logue, à solution sulfurique orangée.

*Exemple 12.* — Le produit de condensation de l'exemple 11, traité suivant l'exemple 2, fournit une poudre brune à solution sulfurique bleue.

*Exemple 13.* — En remplaçant dans l'exemple 9 l'acide anthranilique par la quantité équimoléculaire d'acide p-aminosalicylique et en prenant un poids d'acétate de sodium égal au poids de cet acide, on obtient un composé brun dont la solution sulfurique est violette.

*Exemple 14.* — 10 parties du composé obtenu dans l'exemple précédent sont chauffées avec 30 parties de chlorure ferrique anhydre dans 100 parties de nitro benzène. La solution devient bleue. On chauffe quelque temps jusqu'à cessation du dégagement d'acide chlorhydrique. Après refroidissement on filtre sous vide, on lave au nitrobenzène, à l'alcool, puis à l'acide chlorhydrique dilué bouillant; on sèche.

Le produit obtenu se dissout dans l'acide sulfurique concentré en bleu. Il est soluble dans la soude en bleu et dans le bicarbonate en violet. Reprécipité dans la solution alcaline par un acide, il donne des flocons violets; par dilution de la solution sulfurique, on obtient des flocons bleus.

Ce produit est un colorant pour laque; sa laque d'alumine, par exemple, est violette et de bonne solidité à la lumière.

#### RÉSUMÉ.

Procédé pour la préparation d'acides carboxylés consistant à condenser le chloranile avec des acides aminés de la série aromatique ou avec leurs produits de substitution, puis à cycliser les produits ainsi obtenus à l'aide d'agents de condensation appropriés.

Les acides carboxylés ainsi obtenus peuvent servir de matières colorantes ou comme produits intermédiaires, par exemple pour la préparation de colorants à cuve de la série anthraquinonique par condensation de leurs chlorures avec des amines anthraquinoniques et leurs dérivés.

A titre de produits industriels nouveaux les acides carboxylés ainsi obtenus, ainsi que les colorants à cuve préparés à l'aide de ces acides.

Société dite : COMPAGNIE NATIONALE  
DE MATIÈRES COLORANTES & MANUFACTURES  
DE PRODUITS CHIMIQUES DU NORD RÉUNIES  
(Établissements KUHLMANN).

Par procuration :

F. HARLÉ et G. BRUNETON.